

AI

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04345760 A**

(43) Date of publication of application: **01 . 12 . 92**

(51) Int. Cl

**H01M 4/62**  
**H01M 4/06**

(21) Application number: **03214832**

(22) Date of filing: **21 . 05 . 91**

(71) Applicant: **TOSHIBA BATTERY CO LTD**

(72) Inventor: **OGINO AKIHIRO**  
**CHIBA NOBUAKI**

**(54) NON-AQUEOUS SOLVENT BATTERY**

(57) Abstract:

PURPOSE: To enlarge a surface area, enhance liquid keeping characteristic, reduce inside resistance and increase a voltage capacity by using a carbon fiber as a conductive material.

700 Angstrom ~~35-70~~ <sup>35-70</sup> angstrom; and an aspect ratio of 100 or more obtained by a vapor phase epitaxial method is used as a conductive material for a positive electrode of a non-aqueous solvent battery. In manufacturing the carbon fiber, an  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  solution is dropped into alumina powder, thus obtaining wet powder, followed by

heating and drying by the use of a high temperature plate. The powder is dispersed as a catalyst inside a reactor. After being heated up to  $500^\circ\text{C}$ , the reactor is exposed to an argon atmosphere, and hydrogen is supplied. In this state, a temperature is raised to  $1100^\circ\text{C}$ . Benzene saturated hydrogen is supplied into the reactor, followed by cooling. The resultant carbon material is dispersed in ethanol, thus obtaining a carbon fiber having a diameter of 40-200 angstrom. The carbon fiber, an active material and a binding agent are mixed in weight ratios of 5-15:80-94:1-5 respectively, to be molded into a pellet or the like, thereby obtaining a positive electrode mixture.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

*35 ~ 700 Angstrom = 3.5 ~ 70 nanometers*

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-345760

(43) 公開日 平成4年(1992)12月1日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/62	Z	8222-4K		
4/06	K	9270-4K		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平3-214832

(22) 出願日 平成3年(1991)5月21日

(71) 出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72) 発明者 荻野 彰弘

東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝電池株式会社内

(72) 発明者 千葉 信昭

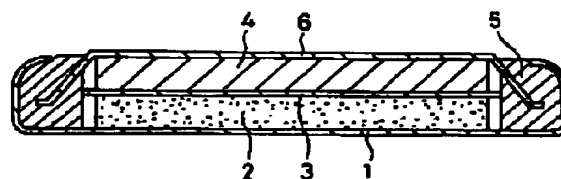
東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝電池株式会社内

(54) 【発明の名称】 非水溶媒電池

(57) 【要約】

【目的】 本発明は非水溶媒電池の正極導電材として炭素繊維を用いることで、表面積を大きく、保液性を向上せしめ、内部抵抗の小さい電圧容量の大きい電池を得るものである。

【構成】 本発明は活物質がリチウムである負極と、プロピレンカーボネイトと1・2-ジメトキシエタンの混合非水溶媒に過塩素酸リチウムを溶解させた電解液と、二酸化マンガんに導電材とポリテトラオロチエレンとからなる正極を有する非水溶媒電池において、該導電材が、直径35Å～700Åで、アスペクト比が100以上であり、コアが中空で気相成長法により得られた炭素繊維を用いることを特徴としている非水溶媒電池である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 活物質が軽金属である負極と、非水溶媒系電解液と、活物質および導電材からなる正極とからなる非水溶媒電池において、該導電材が、直径35～700オングストローム、アスペクト比100以上の炭素繊維からなり、かつ気相成長法により得られたものが主体であることを特徴とする非水溶媒電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は正極を改良した放電性能の優れた非水溶媒電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 非水溶媒電池において、負極活物質であるリチウム、ナトリウム等の軽金属と組合せる正極活物質としては、二酸化マンガン、フッ化黒鉛、硫化鉄、酸化銅等が用いられている。このような非水溶媒電池において、正極は上記の活物質に導電材および結着剤を添加混合し、この混合物を電池の種類に合わせて成型して作られる。その際に用いられる導電材としては、アセチレンブラック、黒鉛等がある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、アセチレンブラックは吸液特性が優れているが導電性が劣り、一方黒鉛は導電性が優れているが吸液特性が劣る。従って、これらを導電材として非水溶媒電池の正極に用いた場合、正極合剤の液保持性または導電性が低下し、従って電池の内部抵抗を下げにくく、放電性能を向上させることが困難である。

【0004】 本発明は非水溶媒電池に関し、さらに詳しくは導電材に炭素繊維を用いることにより、放電性能に優れた非水溶媒電池を得ることを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の非水溶媒電池は、活物質が軽金属である負極と、非水溶媒系電解液と、活物質および導電材からなる正極とを有する非水溶媒電池において、該導電材が直径約35～700オングストローム、アスペクト比100以上であり、コアが中空である炭素繊維からなり、気相成長法により得られるものであることを特徴とする。

【0006】 本発明の非水溶媒電池は正極の導電材が上記の炭素繊維であるところに特徴があり、他の要素は従来の非水溶媒電池と同じであってもよい。本発明にかかる正極において、活物質としては二酸化マンガン、フッ化黒鉛、硫化鉄または酸化銅を使用するのが好ましい。

【0007】 本発明にかかる正極の導電材は、直径が約35～700オングストロームで、アスペクト比は100以上であり、かつ内部コアが中空の形となるために、比表面積は大きくなり、保液性が優れている。また従来の気相成長法と比べ安価で製造できる。該炭素繊維は金属含有粒子に約900℃～1200℃でガス状の炭素含

有化合物を接触させることにより、炭化水素ガスが金属含有粒子表面上で分解し、界面部分の炭素部分に炭素が層状に成長することにより造られる。

【0008】 本発明の電池の正極は、上述の炭素繊維を活物質および結着剤と共に、5～15：80～94：1～5の重量比で混合し、ペレット等に成形して得られた正極合剤からなる。このとき用いる結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリル酸およびその塩等が挙げられる。負極は活物質として軽金属が用いられる。ここで軽金属とは、アルカリ金属、アルカリ土類金属等の比重の小さい金属をいい、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム等である。好ましくは、リチウムおよびアルミニウムが用いられる。電解液としては、プロピレンカーボネート、1・2-ジメトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン等の非水有機溶媒に過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウム、塩化リチウム等の電解質を、濃度0.2～1.5モル/lで溶解せしめたもので用いられる。

【0009】 次に図を参照にして、本発明の非水溶媒電池の構成について説明する。図において、正極容器(1)内には、本発明の上述した炭素繊維(導電材)が活物質および結着剤と共に混合され、成形された正極合剤(2)が充填されている。この正極合剤(2)上には、ポリプロピレン不織布からなるセパレータ(3)および負極(4)が載置されている。セパレータ(3)には電解液が含浸保持されている。さらに、正極容器1の開口部にパッキング(5)を介して負極容器(6)を設けることにより、両極容器(1, 6)内に正極合剤(2)、セパレータ(3)および負極(4)を密閉している。

## 【0010】

【作用】 本発明は導電材として、直径が35～700オングストローム、アスペクト比100以上であり、気相成長法により得た炭素繊維を、非水溶媒電池を使用しているもので、その正極の導電性や保液性が優れているばかりでなく、正極活物質の接触密度を向上させ正極の利用効率を向上させ、放電性能が向上できる。

## 【0011】

## 【実施例】

(1) 正極電導材(炭素繊維)の製造  
約10gのアルミナ粉末に0.8MのFe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>液を約4mlを滴下し、湿性の粉末にした。次にこの湿性粉末を高温プレートでゆるやかに加熱し乾燥させた。こうして得られた粉末を触媒として反応器の内に分散させた。反応器を徐々に加熱し500℃にし、反応器内にアルゴンを流した。アルゴン雰囲気にした後、水素を流した。この水素ガスを流しながら反応器を加熱して900℃にし、この状態を1時間維持した。そして水素を流した状態で反応器を加熱し1100℃にした。次に反応

器内にベンゼン飽和水素を反応器内温度1100℃と一定にしながら、5分間流した。アルゴン下で室温に冷却し、得られた炭素材料をエタノール中で分散させた。電子顕微鏡写真の結果では、直径40～200オングストロームの炭素繊維が得られた。

#### 【0012】(2) 正極合剤の製造

二酸化マンガと上記した炭素繊維とポリテトラフルオロエチレン(結着剤)とを重量比で、87:10:3の割合で混合し、これを外径16mm、厚さ1.7mm、重量0.69gのペレット状に成形し、正極合剤とした。

#### 【0013】(3) 電池の組立て

ステンレス鋼製の正極容器に上記した正極合剤を充填し、その上にポリプロピレン不織布からなり、プロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタン1:1(容量比)の混合溶媒に、過塩素酸リチウムを1モル/lの濃度で溶解した電解液が含浸保持されているセパレータを載置し、さらにその上に負極として金属リチウムを載置して、発電要素を構成した。

10

\*【0014】かくして図1に示したような外径20mm、厚さ2.4mmのコイン型非水溶媒電池を製造した。製造した本実施例電池は20個用いて、30日間貯蔵し、その後の内部抵抗300Ωおよび2.7kΩ負荷をかけた時の放電持続時間(放電終止電圧2.0V)を測定した。その結果を平均値とした表1に示した。

#### 【0015】比較例1

正極の導電材としてアセチレンブラックを用いた以外は実施例1と同様にして、比較例1のコイン型非水溶媒電池を組み立て、実施例1と同一条件で貯蔵し、内部抵抗及び放電持続時間を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0016】比較例2

正極の導電材として、黒鉛を用いた以外は実施例と同様にして、比較例2のコイン型非水溶媒電池を組み立て、実施例1と同一の条件で貯蔵し、内部抵抗および放電時間を測定した。結果を表1に示した。

#### 【0017】

#### 【表1】

	内部抵抗(Ω)	300Ω放電 持続時間(Hrs)	2.7KΩ放電 持続時間(Hrs)
実施例	7.0	7.0	150
比較例1	15.0	5.5	135
比較例2	11.5	5.0	140

\*

#### 【0018】

【発明の効果】本発明は導電材に直径が35～700オングストローム、アスペクト比100以上で、気相成長法により得た炭素繊維を用いるため、表面積が大きく保液性が優れているため、内部抵抗が小さく電気容量の大きい非水溶媒電池が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明実施例のコイン型非水溶媒電池の断面図である。

#### 【符号の説明】

1 正極容器

4 正極合剤

【図1】

